

## FORMATION OF BUMP ELECTRODE IN SEMICONDUCTOR DEVICE

Publication number: JP5315339

Publication date: 1993-11-26

Inventor: WATANABE YUSUKE; INO KOJI

Applicant: NIPPON DENSO CO

Classification:

- International: H01L21/306; H01L21/321; H01L21/60; H01L21/02;  
(IPC1-7): H01L21/321; H01L21/306

- European:

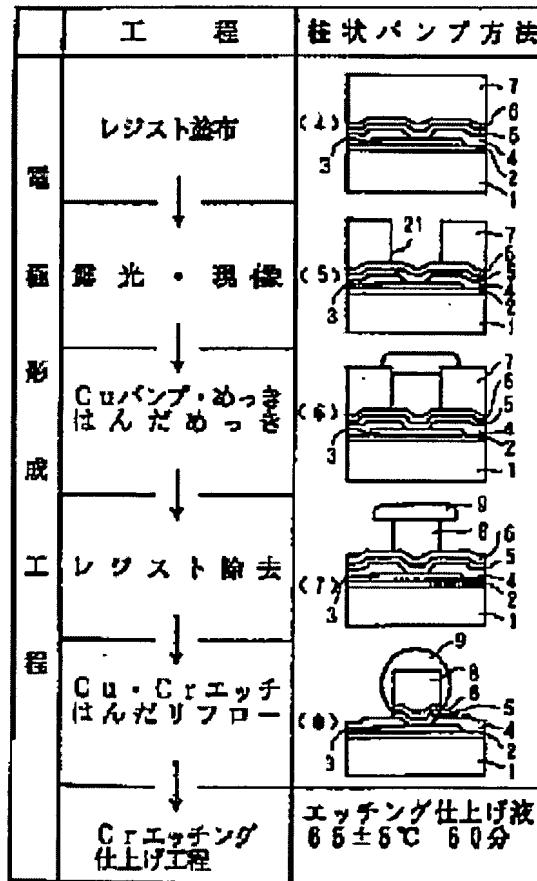
Application number: JP19920146398 19920512

Priority number(s): JP19920146398 19920512

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP5315339

**PURPOSE:** To improve the yield in semiconductor device manufacturing by completely removing a chromium layer without etching a bump or solder. **CONSTITUTION:** An organic solvent, a mixture of 50wt.% diethylene glycol monomethyl ether, 40wt.% aromatic hydrocarbon and 10wt.% monomethanolamine is heated to 65 deg.C. A silicon substrate 1 is immersed in the heated solvent for 60min to etch and remove an exposed chromium layer 5. The silicon substrate 1 is then subjected to substitution in alcohol, and finally cleaned by running water. This completely removes passivated chromium without etching a copper bump layer 8 or a soldered layer 9.



Data supplied from the [esp@cenet](#) database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-315339

(43)公開日 平成5年(1993)11月26日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H 01 L 21/321  
21/306

識別記号

府内整理番号

F 9278-4M  
9168-4M

F I

技術表示箇所

H 01 L 21/92

F

審査請求 未請求 請求項の数6(全5頁)

(21)出願番号

特願平4-146398

(22)出願日

平成4年(1992)5月12日

(71)出願人 000004260

日本電装株式会社

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(72)発明者 渡辺 雄介

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電  
装株式会社内

(72)発明者 井野 功治

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電  
装株式会社内

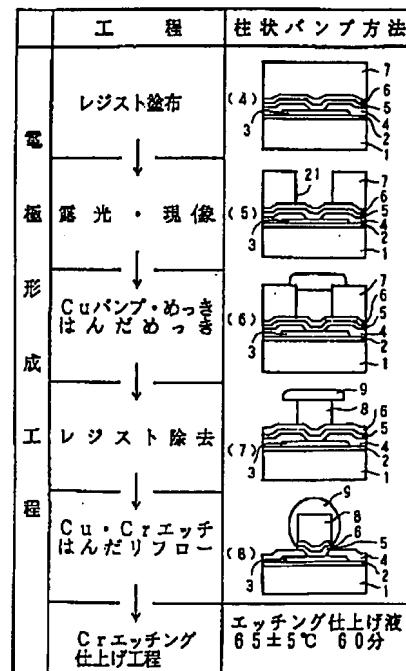
(74)代理人 弁理士 藤谷 修

(54)【発明の名称】 半導体装置におけるバンプ電極形成方法

(57)【要約】

【目的】バンプ、ハンダをエッチングすることなくクロム層を完全に除去することにより、半導体装置の製造歩留りを向上させること。

【構成】ジエチレングリコールモノメチルエーテル50wt%、芳香族炭化水素40wt%、モノメタノールアミン10wt%の混合有機溶剤を65℃に加熱して、その溶剤にシリコン基板1を60分間浸漬して露出しているクロム層5をエッチング除去する。その後、シリコン基板1をアルコールで置換し、最後に、流水により洗浄する。これにより、銅バンプ層8、ハンダ層9をエッチングすることなく不動態化したクロムを完全に除去することができた。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体基板上に形成された配線層にクロム(Cr)層及び銅(Cu)層を順次を形成し、レジストをマスクとしてバンプ電極の形成領域に前記銅層に接合する銅から成るバンプ電極を形成し、前記バンプ電極に覆われていない前記銅層及び前記クロム層をエッチング除去してバンプ電極を半導体基板上に形成する方法において、

前記クロム層をエッチング除去する工程において、不動態化したクロムを活性化する有機アルカリを含む有機溶剤のエッチング液で前記クロム層をエッチング除去することを特徴とするバンプ電極形成方法。

【請求項2】 前記有機アルカリは、モノメチルアミン、モノエチルアミン等のアミン化合物であり、前記有機溶剤には前記有機アルカリが10～20wt%含まれていることを特徴とする請求項1に記載のバンプ電極形成方法。

【請求項3】 前記有機溶剤により60～70℃の温度によって前記クロム層をエッチング除去することを特徴とする請求項2に記載のバンプ電極形成方法。

【請求項4】 前記エッチング液は、さらに、カルボン酸及びアルカリ金属塩の少なくとも1種を0.5～1.0wt%含むことを特徴とする請求項1に記載のバンプ電極形成方法。

【請求項5】 前記エッチング液は、さらに、ジエチレングリコールモノメチルエーテルを5.0wt%含むことを特徴とする請求項1に記載のバンプ電極形成方法。

【請求項6】 前記エッチング液によるエッチングの前に、アビエチン酸、イソビマール酸又はネオアビエチン酸の少なくとも1種を20～30wt%含有するアルコールに浸漬し、温度200～250℃の範囲で熱処理することを特徴とする請求項1に記載のバンプ電極形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、半導体基板上にバンプ電極を形成する方法において、バンプ電極で覆われていないクロム層を除去する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、半導体基板上のバンプ電極は次のように形成されている。半導体基板上に形成されたアルミニウム配線層の上にバッシベーション膜が形成され、バンプ電極形成領域のバッシベーション膜が除去される。その後、露出したアルミニウム配線層上及びバッシベーション膜上にクロム層、銅層が一様に形成される。次に、バンプ電極形成領域に窓が形成されたレジストをマスクとして銅バンプが形成され、その上にハンダ層が形成される。その後、レジストを除去し、銅層、クロム層をエッチング除去し、ハンダをリフローさせて、柱状バンプ電極が形成される。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上記の銅層、クロム層のエッチング除去工程において、従来は、塩酸(塩酸:水=1:1)、稀硫酸(硫酸:水=1:9)の電解エッチング、セリウムエッチング液(硫酸第2セリウム、アンモニウム、過塩素酸、水)、エンストリップCR-5(無機塩9.5%)、赤血塩・NaOH、超音波による物理剥離が行われている。しかし、稀硫酸でエッチングする方法は、クロムの除去が完全ではなく、クロム残渣が残り、不良品の発生原因となっている。又、セリウムエッチング液、塩酸は、共に不動態化したクロムを除去することができないし、セリウムエッチング液、塩酸、赤血塩・NaOHは、ハンダの溶解が顕著である。又、エンストリップCR-5は銅バンプ電極の根元が腐食されるという問題がある。更に、超音波による物理剥離は、バンプ電極の強度を低下させたり、ハンダ部分を欠落させたりするという問題がある。

【0004】 本発明は、上記の課題を解決するために成されたものであり、その目的は、バンプ電極を形成する時のクロム層の除去工程において、バンプ電極、ハンダをエッチングすることなく、クロム層の残渣を完全に除去することにより、半導体装置の製造歩留りを向上させることである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するための発明の構成は、半導体基板上に形成された配線層にクロム(Cr)層及び銅(Cu)層を順次形成し、レジストをマスクとしてバンプ電極の形成領域に銅層に接合する銅から成るバンプ電極を形成し、バンプ電極に覆われていない銅層及びクロム層をエッチング除去してバンプ電極を半導体基板上に形成する方法において、クロム層をエッチング除去する工程において、不動態化したクロムを活性化する有機アルカリを含む有機溶剤のエッチング液でクロム層をエッチング除去することを特徴とする。

【0006】 上記構成の有機アルカリは、モノメチルアミン、モノエチルアミン等のアミン化合物が望ましい。有機溶剤にはテトラエチレングリコール、ジメチルエーテル等の芳香族炭化水素等を用いることができる。又、有機溶剤には有機アルカリが10～20wt%含まれていることが望ましく、エッチング温度は60～70℃であることが望ましい。この組成比でこの温度範囲の場合に、不動態化したクロムを剥離させるのに特に有効である。又、銅バンプ電極、ハンダはエッチングされない。

【0007】 エッチング液は、さらに、カルボン酸及びアルカリ金属塩の少なくとも1種を0.5～1.0wt%含むことが望ましい。この成分、組成の場合には、さらに、不動態化したクロムを剥離させるのに特に有効であり、銅バンプ電極、ハンダの非エッチング効果も大きい。

50 【0008】 又、エッチング液は、さらに、ジエチレン

グリコールモノメチルエーテルを50wt%含むことが望ましい。さらに、エッティング液によるエッティングの前に、アビエチン酸、イソビマール酸又はネオアビエチン酸の少なくとも1種を20~30wt%含有するアルコールに浸漬し、温度200~250℃の範囲で熱処理することが望ましい。この前処理により、不動態化したクロムをより活性化させることができ、クロム除去効果が著しい。

#### 【0009】

【作用及び発明の効果】本発明は、パンプ電極を半導体基板上に形成する場合のクロム層をエッティング除去する工程において、不動態化したクロムを活性化する有機アルカリを含む有機溶剤のエッティング液でクロム層をエッティング除去することを特徴とする。従って、不動態化しているクロムが有機アルカリにより活性化されるために、クロム層の完全な除去が可能となる。従って、半導体装置の製造歩留りが向上した。

#### 【0010】

【実施例】以下、本発明を具体的な一実施例に基づいて説明する。

##### 第1実施例

図1、図2は半導体基板上にパンプ電極を形成する工程を示している。(1)に示すように、シリコン基板1に不純物拡散により素子層2が形成される。その上にアルミニウムから成る配線層3が形成される。次に、(2)に示すように、SiO<sub>2</sub>から成るパッシベーション膜4が形成され、パンプ電極形成領域のパッシベーション膜4がエッティング除去されて窓20が形成される。次に、(3)に示すように、クロム(Cr)が蒸着されてクロム層5がパッシベーション膜4上及び露出している配線層3上に形成される。次に、銅(Cu)が蒸着されて、銅層6がクロム層5に一様に形成される。

【0011】次に、図2の(4)に示すように、銅層6上にアクリル系(PMMA)系のフィルムレジスト7が積層される。次に、パンプ電極形成領域のレジストを除去するために、レジスト7は所定パターンにアライナーにより露光され、現像液により現像される。現像液はフィルムレジスト7が溶剤タイプのものならば、1-1-1トリクロロエタン、アルカリ現像タイプのものならば、1%炭酸ナトリウム溶液が使用できる。これにより、図2の(5)に示すように、レジスト7においてパンプ電極形成領域に窓21が形成される。さらに、窓21にO<sub>2</sub>アッシング処理が施されることにより、窓21の直径が最適化される。

【0012】次に、窓21は銅メッキが施され、その後直ちにハンダメッキが施される。これにより銅パンプ電極8、ハンダ層9が形成される。その後、図2の(7)に示すように、フィルムレジスト7が剥離液により除去される。この剥離液は、溶剤現像タイプのレジストの場合には、塩化メチレン、アルカリ現像タイプのレジスト

の場合には、1%水酸化カリウム溶液が使用できる。

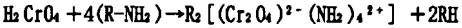
【0013】次に、銅層6の銅パンプ電極8で覆われていない部分が銅エッティング液(A-プロセス)でエッティングされる。

【0014】次に、クロム層5の銅パンプ電極8で覆われていない部分が次の有機溶剤によりエッティングされる。ジエチレングリコールモノメチルエーテル50wt%、芳香族炭化水素40wt%、モノメタノールアミン10wt%の混合有機溶剤を65℃に加熱して、その溶剤に上記構成のシリコン基板1を60分間浸漬して露出しているクロム層5をエッティング除去した。その後、シリコン基板1をアルコールで置換し、最後に、流水により洗浄する。その後、図2の(8)に示すように、ハンダ層9をリフローさせてパンプ電極を形成した。

【0015】上記の工程により、銅パンプ電極8で覆われていないクロム層5は、完全に除去された。即ち、従来の塩酸でエッティングした場合には、図3の顕微鏡写真に示すようにクロムの残渣が付着して除去できなかったが、上記有機溶剤でエッティングした場合には図4の顕微鏡写真に示すように不動態化したクロムを完全に除去することができた。

【0016】このクロム層5のエッティングにおける反応は次のように考えられる。

##### 【化1】



この反応により不動態化したクロムをエッティング除去することが可能である。

【0017】次に、図5に示すように、エッティング時間とハンダ層9の組成変化を測定した。Snの組成比はエッティング時間にかかわらずほとんど変化していないのが理解される。これによりハンダは上記有機溶剤によってはエッティングされない。

【0018】又、図6に示すように、エッティング時間を変化させて、銅パンプ電極8の直径を測定した。銅パンプ電極8の直径は、エッティング時間にかかわらずほとんど変化していないのが理解される。これにより銅パンプ電極8は上記有機溶剤によってはエッティングされない。

##### 【0019】第2実施例

図2の(7)に示す銅層6をエッティングした後のクロム層5のエッティング工程を次の有機溶剤によって行った。カルボン酸(辛酸、酢酸、安息香酸等)及びそのアルカリ金属塩を0.5~10wt%、有機アルカリ(モノメタノールアミン、モノエタノールアミン等)を10~20wt%、芳香族炭化水素(テトラエチレングリコールジメチルエーテル)を70~80wt%含む溶液で、組成比を変化させた各エッティング液を作成した。このエッティング液を60~70℃の範囲に保ち、60分間エンチング処理した。この後、メタノールで置換し、最後に水洗した。いずれのエッティング液も第1実施例と同様に不動態化したクロムを完全にエッティング除去することができ

た。又、銅バンプ電極及びハンダのエンチングは見られなかった。

【0020】第3実施例

図2の(7)に示す銅層6をエッチングした後のクロム層5のエッチング工程を次の有機溶剤によって行った。200~250°Cの範囲で加熱されたアビエチン酸を20~30wt%含有するアルコール(エタノール等)にシリコン基板1を5分間浸漬した。その後、トリエタンで洗浄した。その後、有機アルカリ、特に、アミン化合物(モノメチルアミン、モノエチルアミン等)を10~20wt%含む有機溶剤(芳香族炭化水素等)の各組成比のエンチング液、及び第2実施例における各組成比のエッチング液を作成して、60~70°Cで60分間エッチング処理した。この後、メタノールで置換し、最後に水洗した。いずれのエッチング液も第1実施例と同様に不動態化したクロムを完全にエッチング除去することができた。又、銅バンプ電極及びハンダのエンチングは見られなかった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の具体的な一実施例に係るバンプ電極形

10

20

8…バンプ電極

成工程を示した説明図。

【図2】本発明の具体的な一実施例に係るバンプ電極形成工程を示した説明図。

【図3】従来のエッチング液によりクロム層をエッチングした場合の表面状態を示した顕微鏡写真。

【図4】第1実施例におけるエッチング液によりクロム層をエッチングした場合の表面状態を示した顕微鏡写真。

【図5】第1実施例におけるエッチング液によるハンダ層のエッチング状態を測定した測定図。

【図6】第1実施例におけるエッチング液による銅バンプ電極のエッチング状態を測定した測定図。

【符号の説明】

1…シリコン基板

2…素子層

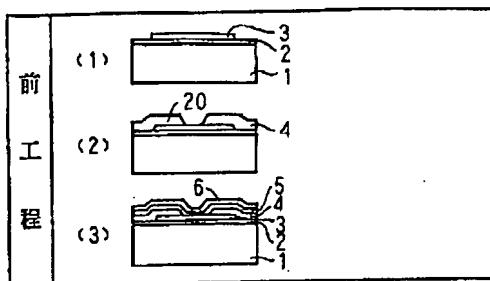
3…配線層

4…パッシベーション膜

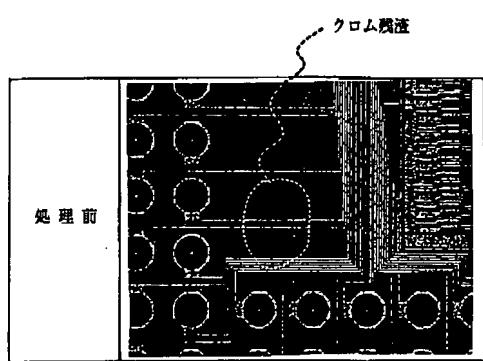
5…クロム層

6…銅層

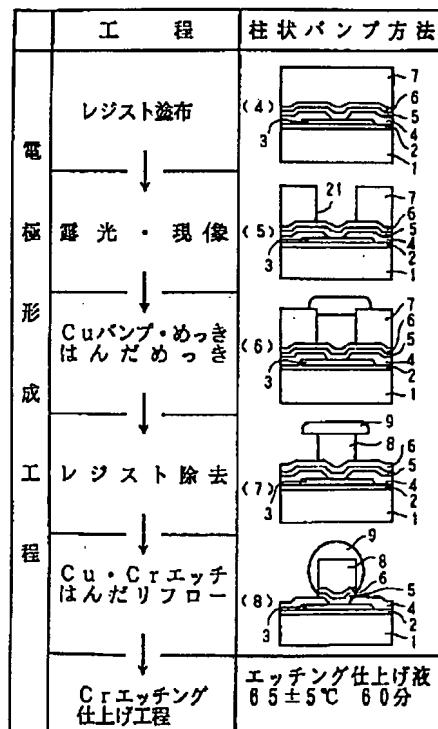
【図1】



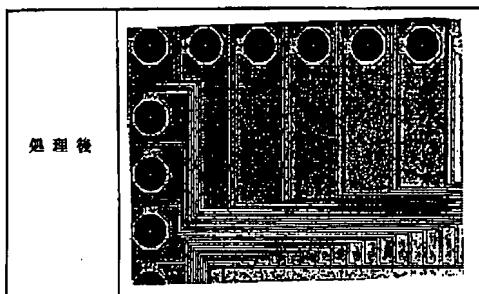
【図3】



【図2】



【図4】



【図5】

エッティング仕上げ処理なし	Sn組成	56.78% ( $\sigma$ 標準偏差=0.85)
エッティング仕上げ処理45分	↑	57.82% ( $\sigma$ =1.45)
エッティング仕上げ処理90分	↑	57.82% ( $\sigma$ =2.36)

【図6】

パンプ径	
BMR処理なし	203.58 ( $\sigma$ 標準偏差=0.57)
BMR処理30分	203.80 ( $\sigma$ =0.45)
BMR処理60分	203.70 ( $\sigma$ =0.32)
BMR処理90分	203.86 ( $\sigma$ =0.68)

エッティング仕上げ処理によるはんだ組成変化

